

Japanese Publication No. JP-B2-S63-58958

Date of Publication: November 17, 1988

Appeal No.: S59-185

Application No.: S55-97147

Date of Application in Japan: July 16, 1980

Publication(Kokai) No.: S57-25492

Date of Publication(Kokai): February 10, 1982

Inventors: Minoru YOTSUYA, Isao TANAKA and Tetsuo KOSHIZUKA

Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Claim:

1. A refiner bleaching method of refining wood chips in the presence of an alkaline hydrogen peroxide bleaching liquor to produce a high bleaching yield pulp comprising effecting primary refining with the alkaline hydrogen peroxide bleaching liquor containing an alkali in such an amount as to render the pH after the primary refining 7.0 to lower than 9.0, then adding an alkaline substance in an amount corresponding to 5 to 50% of the amount of the alkali on the primary refining before secondary refining, and successively effecting the secondary refining.

⑫ 特 許 公 報 (B2)

昭63-58958

⑪ Int. Cl.⁴
D 21 C 9/16識別記号 庁内整理番号
8418-4L

⑭ 公告 昭和63年(1988)11月17日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高収率パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法

審 判 昭59-185

⑯ 特 願 昭55-97147

⑰ 公 開 昭57-25492

⑱ 出 願 昭55(1980)7月16日

⑲ 昭57(1982)2月10日

⑳ 発 明 者 四 ツ 谷 実 東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社
研究所内㉑ 発 明 者 田 中 功 東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社
研究所内㉒ 発 明 者 腰 塚 哲 夫 東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社本社
研究所内

㉓ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

審判の合議体 審判長 宇 羽 野 元 審判官 山 本 和 誠 審判官 藤 井 靖 子

㉔ 参 考 文 献 特開 昭53-65401 (JP, A) 特開 昭52-70102 (JP, A)
特開 昭53-130308 (JP, A)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 アルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に木材チップをリフアイニングし、晒高収率パルプを製造するリフアイナー漂白法において、一次リフアイニング後のpHが7.0~9.0未満となる量のアルカリを含有するアルカリ性過酸化水素漂白液にて一次リフアイニングを行い、次いで二次リフアイニングに先立ち一次リフアイニング時のアルカリ量の5~50%に相当する量のアルカリ性物質を添加し、引続き二次リフアイニングを行うことを特徴とする晒高収率パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法。

発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に木材チップをリフアイニングすると同時に、過酸化水素で漂白する、リフアイナー漂白法に関する。更に詳しくは、木材チップから晒高収率パルプを製造する方法において一次リフアイニングをアルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に行ない、一次リフアイニング後、アルカリ性物質を添加して更に過酸化水素を活性化し、二次リフアイニングする事により、高白度でしかも高品質の晒高収率パルプを製造する方法に関する。

RGP(リフアイナーグラウンド パルプ)、TMP(サーモメカニカル パルプ)、CGP(ケミグラウンド パルプ)等の高収率パルプの過酸化水素漂白において、リフアイナーでのチップリフアイニングすると同時に過酸化水素漂白する所謂過酸化水素リフアイナー漂白が注目を集めている。

従来から行なわれている高収率パルプの過酸化水素リフアイナー漂白は木材チップをパルプにリフアイニングする際に、 H_2O_2 、 $NaOH$ 、珪酸ソーダ等からなる過酸化水素漂白液を一次リフアイナー又は二次リフアイナーで添加してチップのリフアイニングと同時にパルプを漂白するものである。過酸化水素リフアイナー漂白は、従来の塔漂白法における漂白タワー等の設備を要しないばかりか、リフアイニングエネルギー及びスクリーンリジェクトが減少でき、かつ過酸化水素による塔漂白法(以下、単に塔漂白と記す)に比べ、晒パルプの強度、柔軟性、及び表面平滑性等のパルプ品質に優れていると言う特長を有する。この過酸化水素リフアイナー漂白によるこれらのパルプ品質の向上は漂白液におけるアルカリ量に大きく左右されるとされている。

一方、パルプの過酸化水素漂白において、強アルカリ性下での処理は、過酸化水素が分解し易くなる上に、パルプのアルカリ着色を招くので晒白度上好ましくない。また、過酸化水素リフアイナー漂白は、一般に塔漂白に比べ、パルプ漂白が高温、高パルプ濃度で実施されるため、この傾向が著しい。

又、一次リフアイナーでパルプの過酸化水素リフアイナー漂白を行なう場合、パルプが一次リフアイナーを通過するのは僅かに1秒の数分の1と言う極めて短時間であり、その間に漂白は完了せず、実質的な漂白反応の相当部分は一次リフアイナー以降にて行なわれている。従つて良好な漂白結果を得るためには、一次リフアイナー後の漂白条件を適切に保持する事は非常に重要である。

この様に、過酸化水素リフアイナー漂白は種々の長所を有しながらも、高温下での漂白、短時間漂白に起因する本質的な問題点、すなわち高温下でリフアイニングされることから過酸化水素の分解が起り易く、アルカリ着色が生じ易く、処理時間が極めて短時間であることから漂白が不十分であるなどがある。

過酸化水素リフアイナー漂白における上記した如きの問題点を解消すべく種々の方法が提案されている。

その一つの方法は過酸化水素リフアイナー漂白において漂白中における高温でのアルカリによる着色を抑制するために、漂白時のpHがポイントの一つであることから、従来の塔漂白の場合よりもアルカリ量を少なくし、若干低いpHで実施する方法である。(Pulp and Paper 1978 (8)115)。

又、特公昭43-10161は冷ソーダ法ケミグラウンドパルプ(C-CGP)の過酸化水素リフアイナー漂白において、チップに含浸された過剰の NaOH を中和するため、過酸化水素リフアイナー漂白液に H_2SO_4 を加える方法を開示している。しかし、低いpHでの過酸化水素リフアイナー漂白では晒白度は向上しても、前述の晒パルプ品質が不十分であるという欠点があった。

さらには、リフアイナーにおいて漂白薬品の接触時間を短かくして、高温による過酸化水素の分解を防止する方法(たとえば、特開昭53-65401)、あるいは、特にTMPの過酸化水素リフアイナー漂白において、高温でのアルカリ着色防

止、過酸化水素の分解を避けるべく、二次リフアイナーにおいて過酸化水素漂白液を添加する方法が提案されている(たとえばPulp and Paper Canada 77(3)59(1976))。

これらの方法はパルプ白度の点からは好ましいとしても、アルカリ性下でのリフアイニング時間が極めて短時間であること、一次リフアイニングにおいて薬品を存在させないことから、晒パルプの品質が劣る欠陥がある。

従来、過酸化水素リフアイナー漂白法において、晒パルプの品質と白度とを或る程度満足させるには、たとえばPulp and Paper 1978(8)117にみられるように、大量のアルカリと共に大量の過酸化水素を用いざるを得ないという考えが一般的であつた。しかしこれは経済的に全く不利な方法であり好ましくない。

本発明者らは以上のような過酸化水素リフアイナー漂白における実状に鑑み、過酸化水素リフアイナー漂白の優れた特長を保持しながら、更に晒白度を高める方法について鋭意研究を行なつた結果、本発明を完成するに至つた。

本発明は、アルカリ性過酸化水素漂白液の存在下に木材チップをリフアイニングし、晒高収率パルプを製造するリフアイナー漂白法において、一次リフアイニング後のpHが7.0~9.0未満となる量のアルカリを含有するアルカリ性過酸化水素漂白液にて一次リフアイニングを行ない、次いで二次リフアイニングに先立ち一次リフアイニング時のアルカリ量の5~50%に相当する量のアルカリ性物質を添加し、引き続き二次リフアイニングを行なうことを特徴とする晒高収率パルプの過酸化水素リフアイナー漂白法である。

本発明法の一次リフアイナーにおける過酸化水素リフアイナー漂白は従来法と同様にして実施する。即ち添加する過酸化水素量は要求される晒白度によつて異なるが、通常対絶乾チップ0.2~5.0% (wt%, 以下同じ)である。アルカリは NaOH を使用するのが一般的であり、 NaOH 添加量は、 H_2O_2 量、チップ樹種等により左右されるが、通常、従来の塔漂白法よりも0.2~1.0%少なく添加され、従来の過酸化水素リフアイナー漂白に比べ、通常、同等乃至若干少ない量のアルカリが使用される。本発明においては、アルカリを一次リフアイニング及び二次リフアイニングに分割添加

されるので、一次リフアイナーにおけるアルカリ量は、従来の一段添加に比べ、少量とされる。即ち一次リフアイニング直後のpHが7.0~9.0未満となる量に相当する量のアルカリが一次リフアイナーに添加される。例えば針葉樹チップを H_2O_2 3.0%でリフアイナー漂白する場合、添加するNaOHは樹種、珪酸ソーダ量によつて左右されるが、通常、対絶乾チップ1.0~2.0%が好ましい。また通常、 H_2O_2 安定化剤として珪酸ソーダを、対絶乾チップ1~8%が添加される。更に H_2O_2 安定化助剤としてジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、ニトリロ3酢酸(NTA)等の有機キレート剤又はそれらのアルカリ金属塩や、トリポリリン酸ソーダ等の縮合リン酸塩を併用するのは好ましい態様である。この場合の有機キレート剤添加量は対絶乾チップ0.05~1.0%、好ましくは0.1~0.5%である。以上の過酸化水素漂白液の添加箇所は一次リフアイナーの直前又は一次リフアイナーに混合される。添加される漂白液は予め各薬品を予め混合した状態で、又は別個に添加することができる。一次リフアイニングのバルブ濃度は通常、15~40%、好ましくは20~30%である。一次リフアイニング温度は通常、常圧リフアイニングの場合は80~110°C、加圧リフアイニングの場合は110~135°Cである。

次に2次アルカリ性物質(一次リフアイナー漂白後に添加されるアルカリ性物質を「2次アルカリ」と呼ぶ)の添加について説明する。2次アルカリは一次リフアイナー過酸化水素漂白後二次リフアイニング処理に先立つて添加される。2次アルカリの添加箇所は一次リフアイナー直後から二次リフアイナーまでの間であるが、通常は二次リフアイナーへのスクリュウコンベヤか二次リフアイナーに添加される。2次アルカリはNaOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、KOH等が使用可能であるが、NaOHを使用するのが一般的である。2次アルカリ添加量は一次リフアイニングにて添加したアルカリ量の5~50%に相当する量であり、好ましくは20~40%に相当する量である。一次リフアイナーでの過酸化水素リフアイナー漂白において、 H_2O_2 の5割以上は消費されているので、二次リフアイニングに先立つて添加されるアルカリが一次リフアイニングで添加したアルカリの50%

以上となるのはバルブのアルカリ着色を招くこととなり好ましくない。

以上のように本発明法における全アルカリの添加量は従来の過酸化水素リフアイナー漂白におけるアルカリ量と同等またはそれ以上にすることができる。

従来の過酸化水素リフアイナー漂白では、アルカリ度が比較的強く抑えられているため、 H_2O_2 の全てを漂白に有効に作用させるのは不可能であつたが本発明法によれば、一次リフアイナー漂白後の残存 H_2O_2 を2次アルカリで再度活性化する事により、ほとんど全ての H_2O_2 を有効に漂白に作用させ得る。従つて一次リフアイナーでの過酸化水素リフアイナー漂白においては、従来法よりもアルカリ量が減少できるので、一次リフアイナー漂白におけるアルカリ着色が抑制されると共に、バルブの白度を鮮明にすることができ、視覚的に白さが強調される特色がある。以上2つの効果により晒白度は従来法に比べ大幅に増大する。

又、本発明法によればアルカリ着色が抑制できるため、従来推奨されていたアルカリ量に比べ、一次リフアイナー漂白でのアルカリと二次リフアイニングに先立つて添加される2次アルカリを合計すればより多量の全アルカリの使用が可能である。その結果、従来の過酸化水素リフアイナー漂白に比べリジェクト及び結束繊維量が減少し、かつ晒バルブの密度、柔軟性、表面平滑性、強度等の品質が向上する。

以上のように本発明によれば従来の過酸化水素リフアイナー漂白では解決不可能であつた晒白度と晒バルブ品質間のジレンマを解消することができる。

実施例 1

エゾ、トドマツチップ絶乾 100gを水に一夜浸漬後、脱水した。実験用リフアイナーを100°Cに予熱後、これにチップを添加した。薬品注入器から絶乾チップに対して3.0%の H_2O_2 、1.2%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Na及びバルブ濃度が20%になる量の沸騰水を一次リフアイナーに添加した。リフアイナーを100°Cに保持しつつ1分間一次リフアイニングした。一次リフアイニング後のpHは8.5であつた。一次リフアイニング終了後直ちにバルブを取り出し、対絶乾バルブ 0.4%のNaOH及びバ

ルブ濃度15%になる量の沸騰水をバルブに添加した。予め予熱しておいたφ12インチSW型ディスクリフアイナー（二次リフアイナー）に該バルブをデスクリアランス 0.2mmで数回通し、濾水度約100mlに二次リフアイニングした。終期pH、 H_2O_2 消費率測定後、亜硫酸水を加えてpH5.0に調整後、6カット フラットスクリーンにかけた。得られたスクリーンアクセプトの晒白度を測定すると共に諸物性を測定した。測定結果を表に示す。

比較例 1

実施例1と同様にエゾ・トドマツチップ絶乾100gを一次リフアイニング、二次リフアイニングすると同時に過酸化水素漂白した。但しこの場合、一次リフアイニングにおいて対絶乾チップ 3.0%の H_2O_2 、1.3%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Naを添加した。本例では一次リフアイニング後、2次NaOHは添加しなかつた。尚、一次リフアイニング後のpHは8.8であつた。結果を表に示す。

実施例 2

エゾ、トドマツチップ絶乾 100gを水に一夜

浸漬後、脱水した。実験用リフアイナーを120℃に予熱後、これにチップを添加し、120℃で3分間プレスチーミングした。薬品注入器から絶乾チップに対して3.0%の H_2O_2 、1.2%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Na、及びバルブ濃度が20%になる量の沸騰水を一次リフアイナーに添加した。リフアイナーを120℃に保持しつつ1分間リフアイニングした。一次リフアイニング後のpHは8.3であつた。一次リフアイナー以降の操作は実施例1と全く同様にして晒TMPを得た。結果を表に示す。

比較例 2

実施例2と同様にしてエゾ、トドマツチップ絶乾 100gをプレスチーミング、一次リフアイニング、二次リフアイニングすると同時に過酸化水素漂白した。但しこの場合、一次リフアイナーにおいて対絶乾チップ 3.0%の H_2O_2 、1.3%のNaOH、5.0%の3号珪酸ソーダ、0.2%のDTPA・5Naを添加した。一次リフアイニング後2次NaOHは添加しなかつた。尚、一次リフアイニング後のpHは8.5であつた。結果を表に示す。

表

RGP 未晒白度 55.1；TMP 未晒白度 53.3

バルブ種	No.	リフアイナー漂白 条件、結果					晒バルブ物性						
		H_2O_2 (%)	1次 NaOH (%)	2次 NaOH (%)	H_2O_2 消費 率 (%)	終期 pH	白度	濾水 度 (ml)	密度 (g/ cm ³)	裂断 長 (Km)	比引 裂	比破 裂	reject ^(*) (%)
RGP	実施 例 1	3.0	1.2	0.4	90.7	7.9	69.4	100	0.388	3.62	102	1.87	1.7
	比較 例 1	3.0	1.3	—	85.1	7.5	67.3	98	0.373	3.53	98	1.80	2.1
TMP	実施 例 2	3.0	1.2	0.4	94.3	7.8	67.0	102	0.421	4.18	110	2.24	1.5
	比較 例 2	3.0	1.3	—	91.5	7.4	65.2	99	0.417	4.06	106	2.15	1.8

(*) 6カラット フラットスクリーン処理によるreject(%)